

Die solarthermische Spaltung von Schwefelsäure – ein Schlüsselschritt zur Wasserspaltung

20. Kölner Sonnenkolloquium, Köln, 06.07.2017

Dennis Thomey, Hans-Peter Streber, Alejandro Guerra N.,
Moisés A. Romero G., Stefan Schmitz, Marcel Pißner,
Justin L. Lapp, Jan-Peter Säck, Martin Roeb, Christian Sattler



Wissen für Morgen



Inhalt

- Einführung des Schwefelsäure-Hybrid-Prozess
- Entwicklung einer Pilotanlage für solare Schwefelsäurespaltung
- Demonstrationsbetriebs am Solarturm Jülich
- Vergleich der Experimente mit einem thermodynamischen Receivermodell
- Zusammenfassung und Ausblick



Schwefelsäure (H_2SO_4) in der Industrie

- Weltweit am meisten produzierte Chemikalie
 - Globale Jahresproduktion **>200 Mio. Tonnen**
- Maßstab für industrielle Entwicklung und Leistungsstand eines Landes
- Größtenteils für **Düngemittelherstellung** benötigt (z.B. Phosphatdünger)



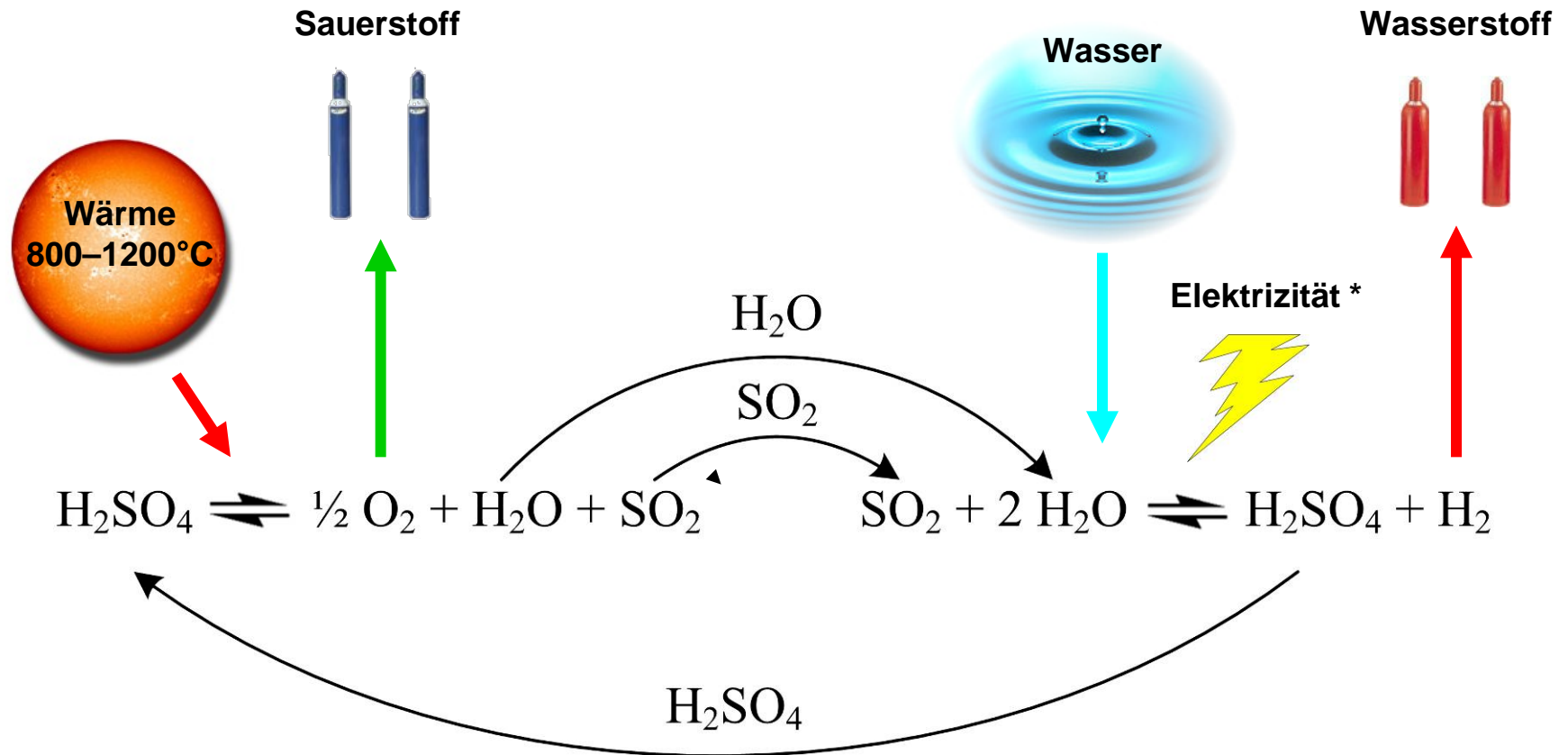
- Rohstoff für H_2SO_4 Herstellung ist **Schwefel (S)**
 - **S** fällt bei Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen an



- **S** ist Nebenprodukt metallurgischer Prozesse



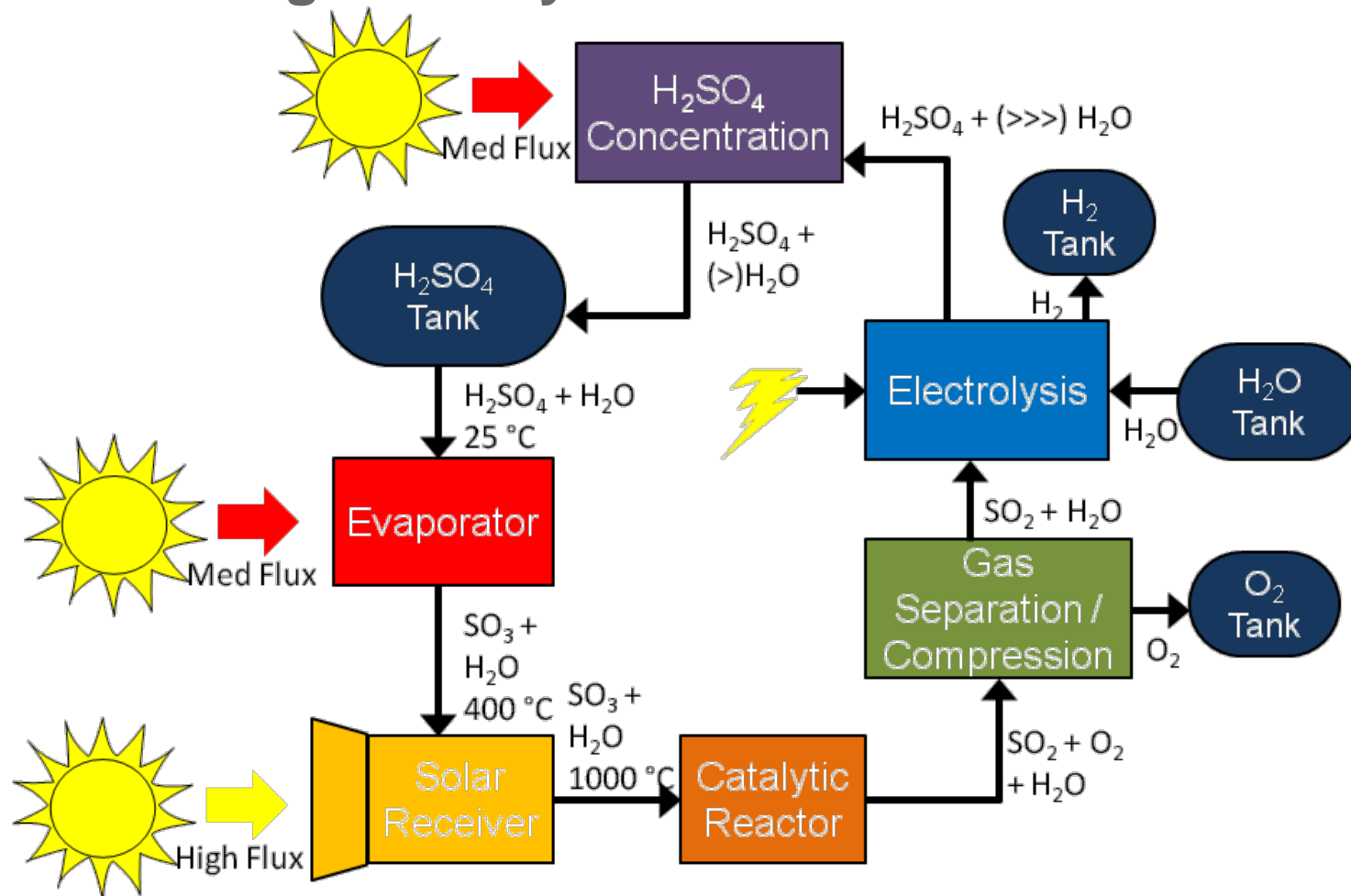
Schwefelsäure-Hybrid-Prozess (HyS)



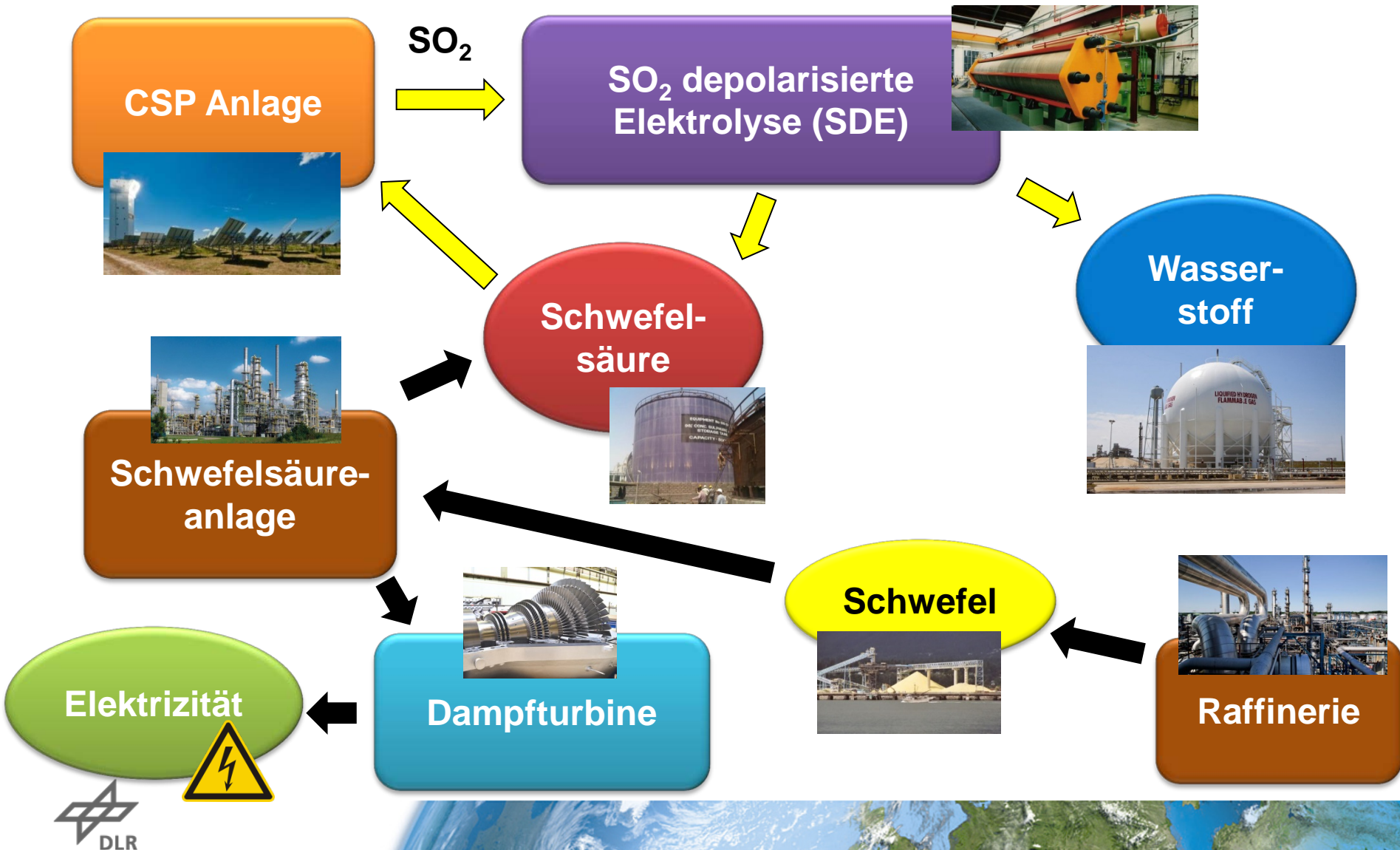
*) ~14 % des Elektrizitätsbedarfs
der konventionellen Wasserelektrolyse

Brecher, et al. (1977) Int J Hydrogen Energ

Prozessdiagramm HyS

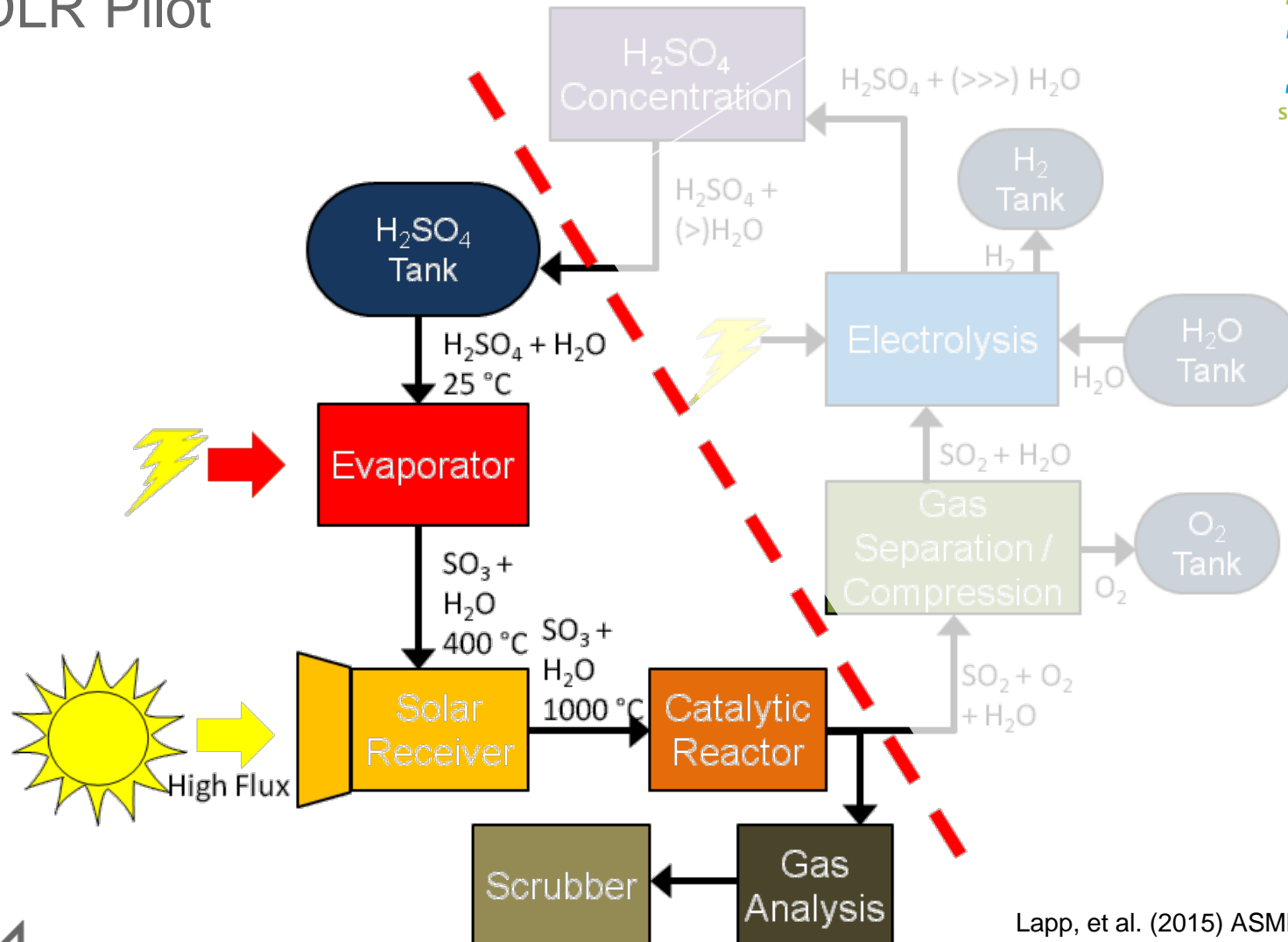


Industrielle Integration der HyS Technologie

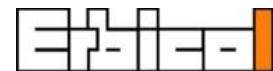


Virtuelle Anlage

DLR Pilot

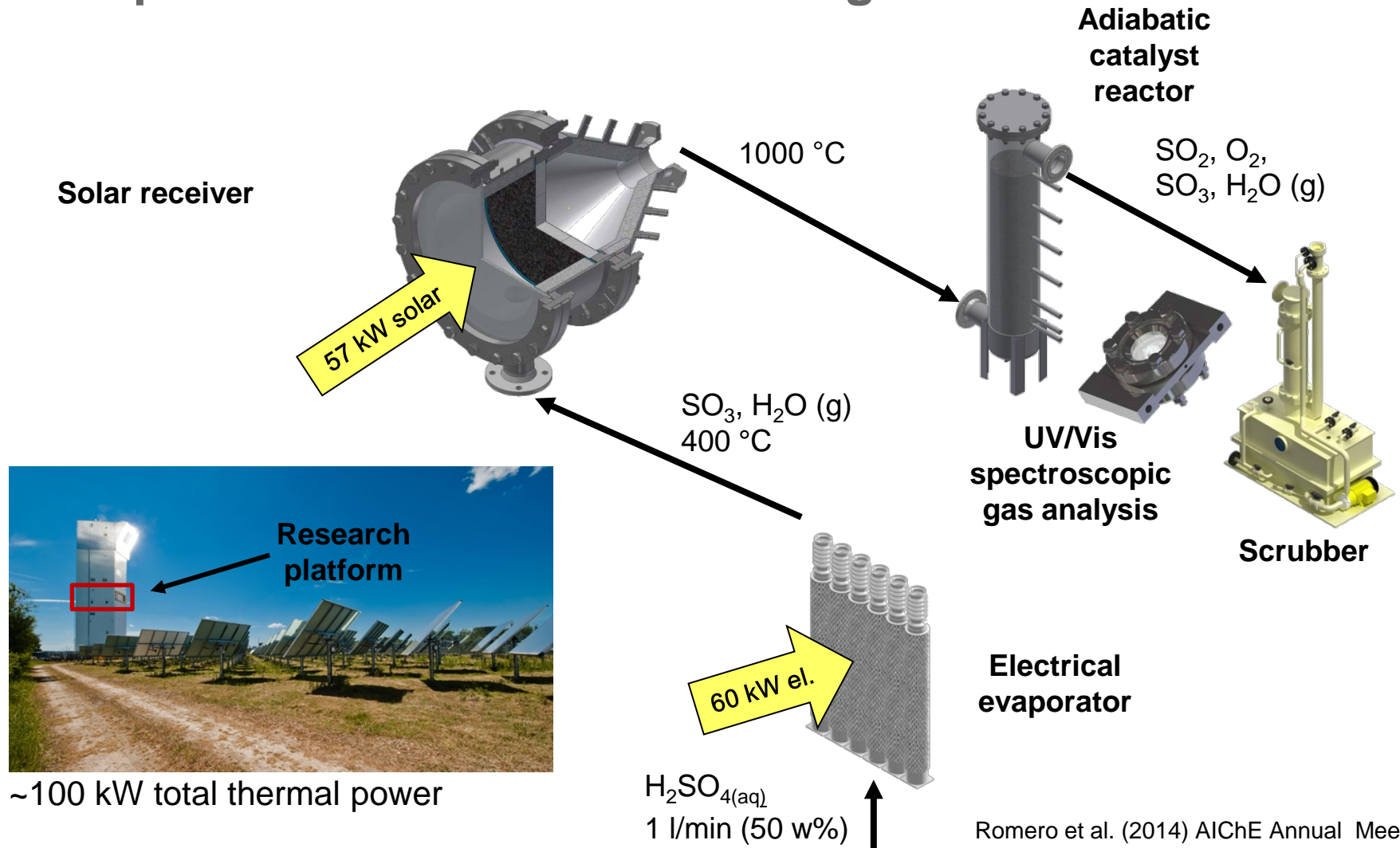


Aalto University
School of Chemical
Technology



Lapp, et al. (2015) ASME Energy Sustainability

Pilot plant for sulfuric acid cracking

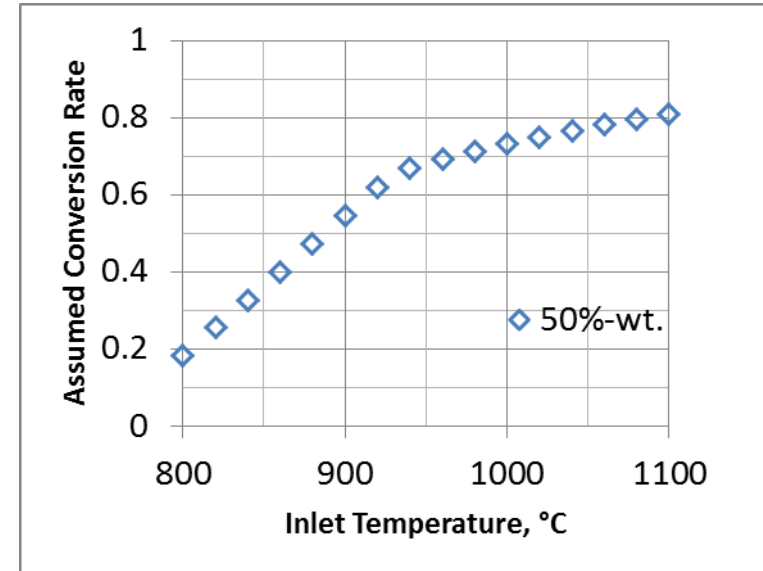
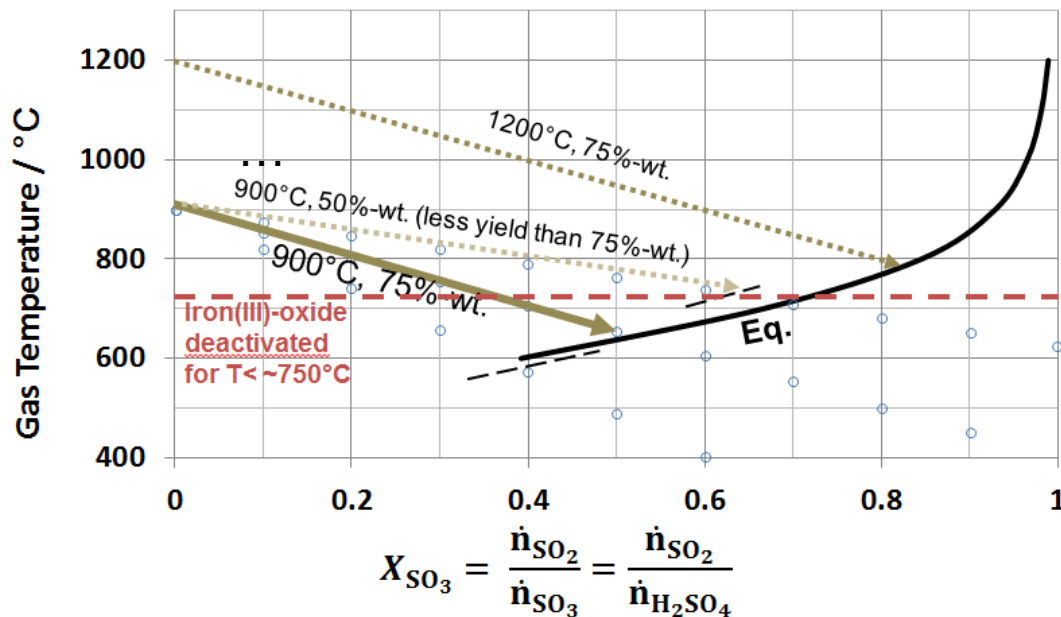


Romero et al. (2014) AIChE Annual Meeting

Lapp et al. (2016) J Sol Energ Eng

Adiabatic Reactor

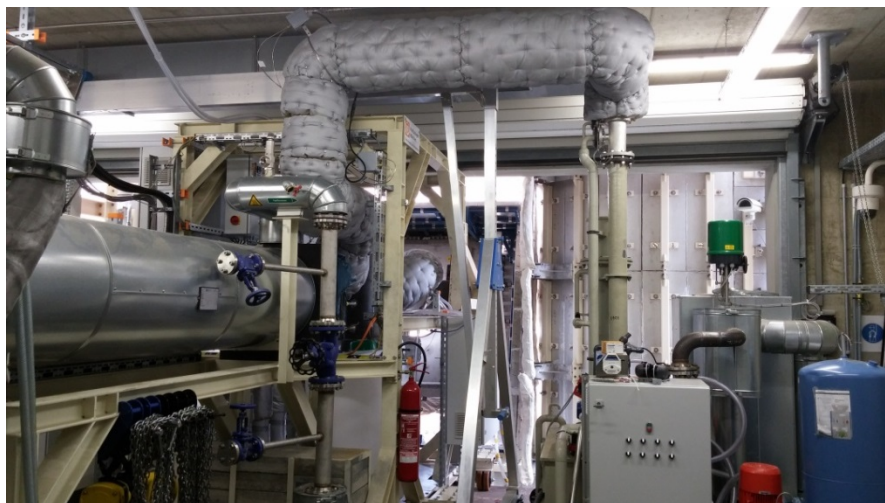
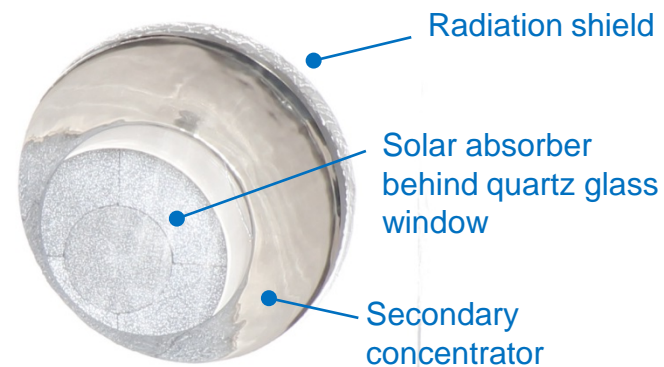
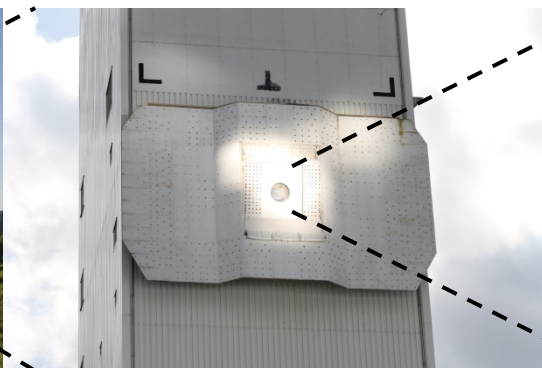
Thermodynamic Design



- Adiabatic reaction driven by inner energy of process gas
- Conversion of SO_3 is limited
 - Thermodynamic equilibrium
 - Deactivation of catalyst (Fe_2O_3) at $T < 750^\circ\text{C}$ due to sulfate formation

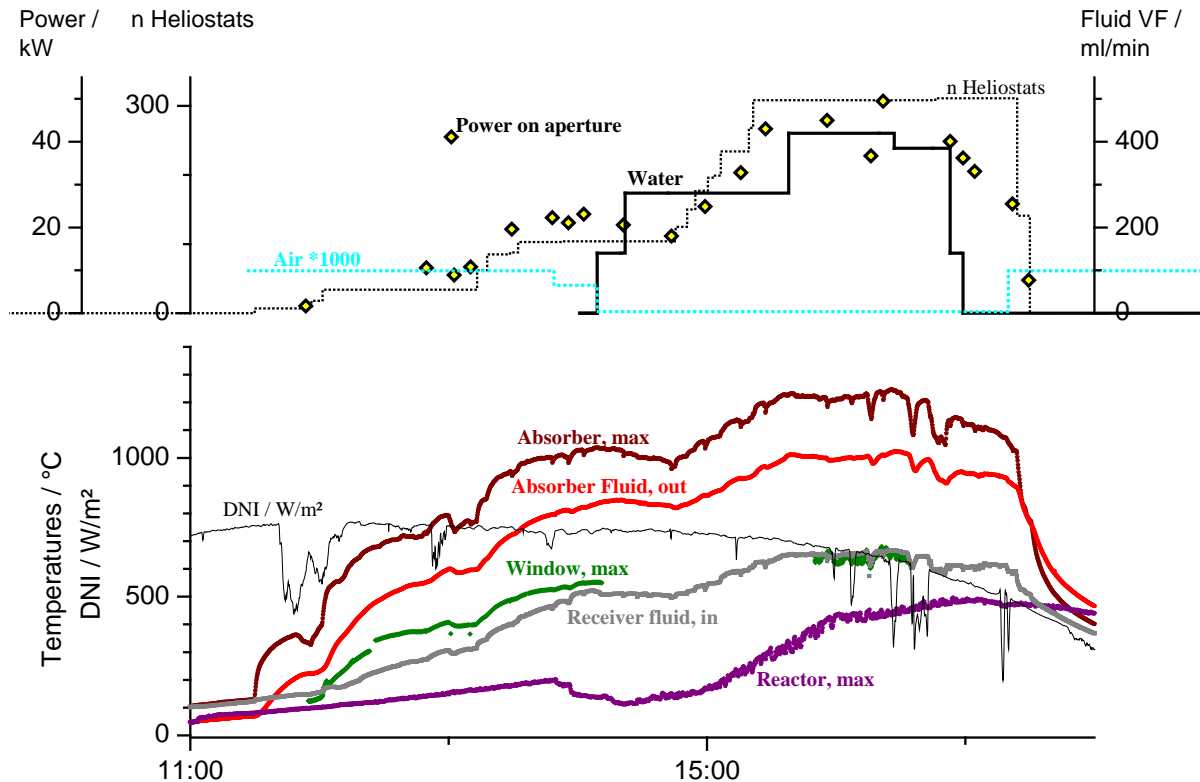


Initial on-sun test in 2015



Initial operation of pilot plant with air/water

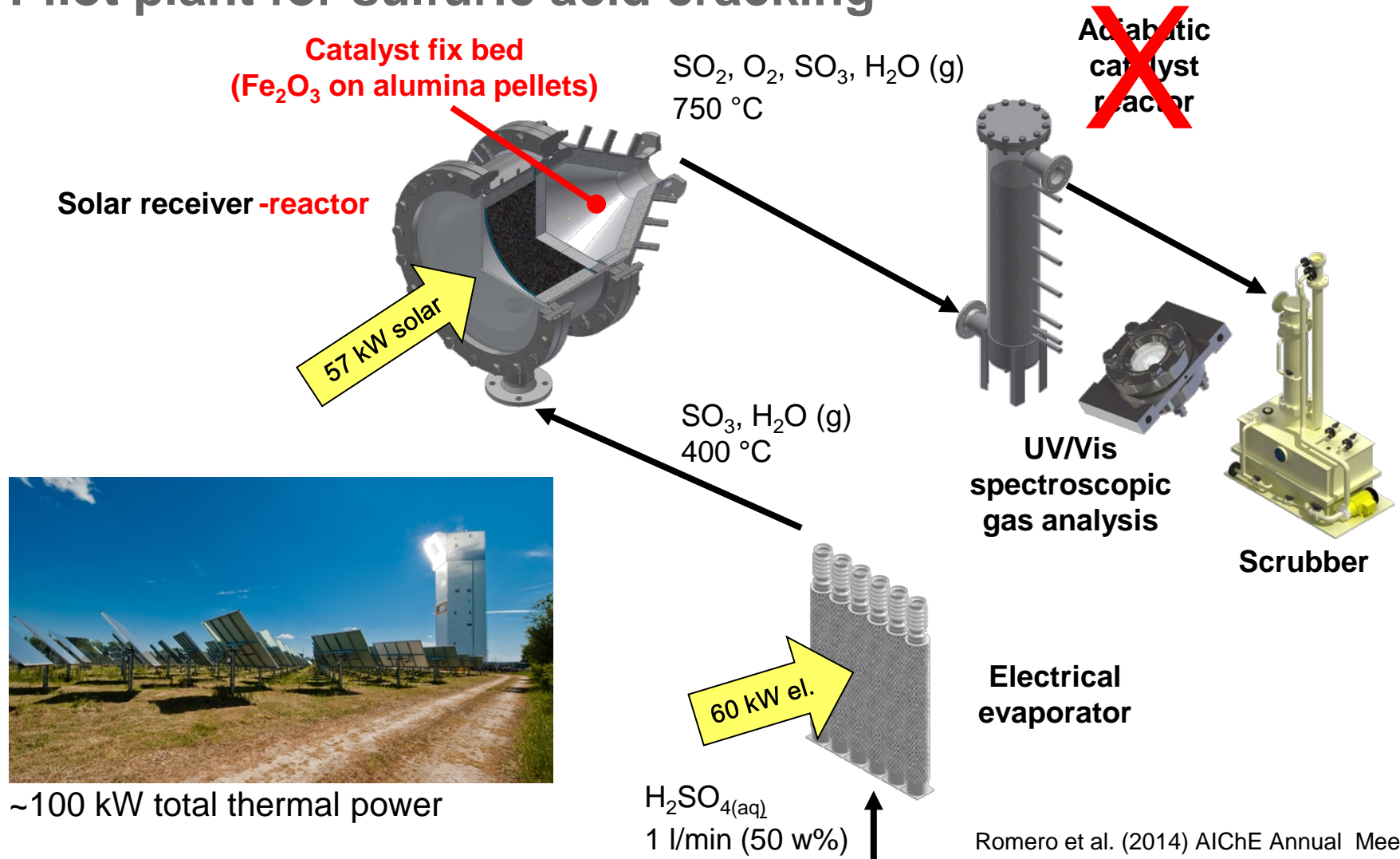
Temperature distribution on 11th Oct. 2015



- Air flow up to 6 Nm³/h and water flow up to 420 ml/min
- Solar power on aperture up to 50 kW
- Reactor temperature <500 °C



Pilot plant for sulfuric acid cracking

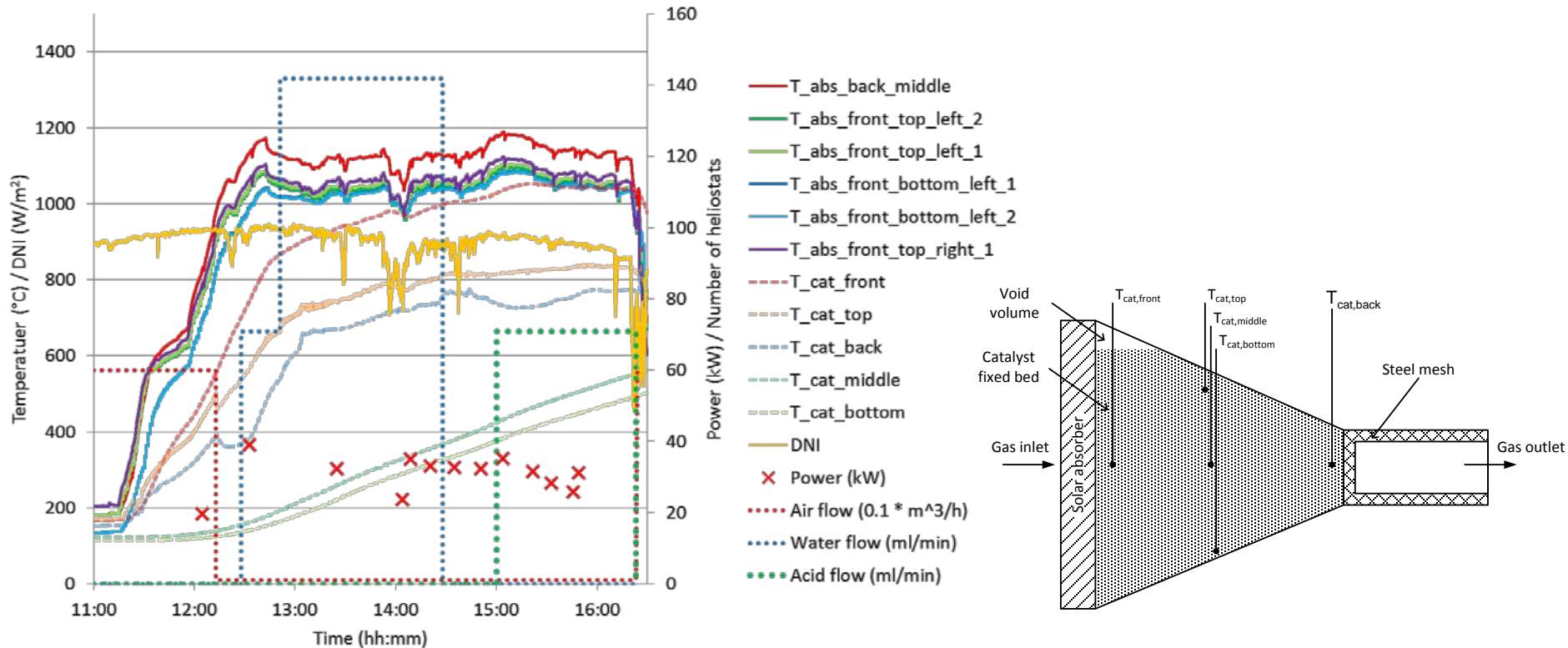


Romero et al. (2014) AIChE Annual Meeting

Lapp et al. (2016) J Sol Energ Eng

Sulfuric acid operation of pilot plant

Temperature distribution on 21st Apr. 2016



- Acid flow rate of up to 70 ml/min (65 w%); solar power of up to 39 kW
- Temperature of catalyst bed: $T_{\text{cat,front}} \sim 1050 \text{ }^{\circ}\text{C} \dots T_{\text{cat,bottom}} > 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

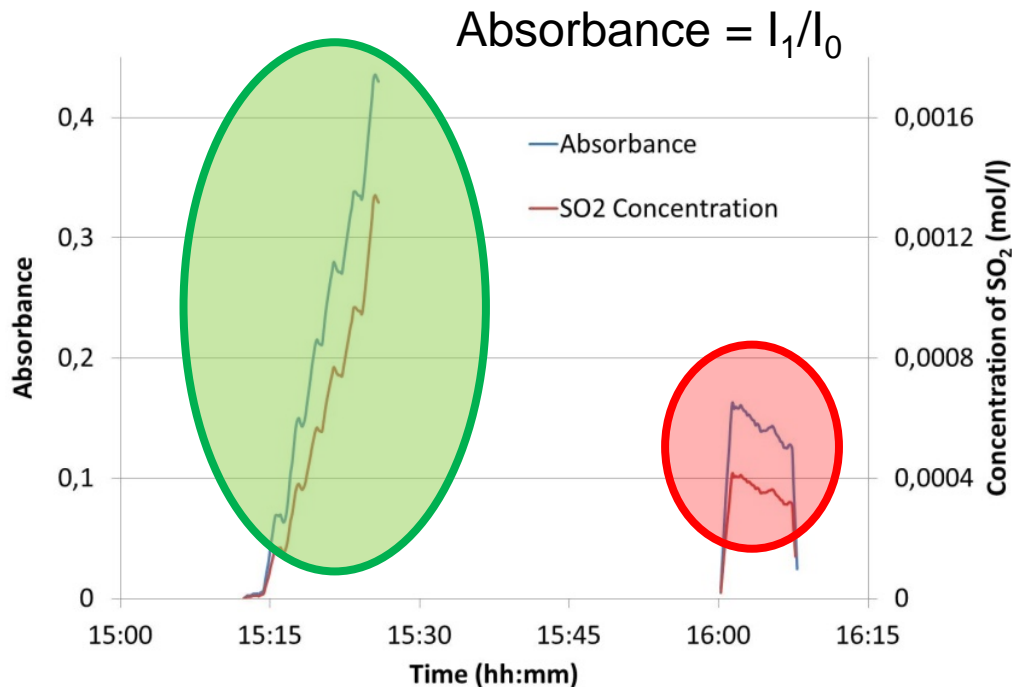


Sulfuric acid operation of pilot plant

SO₂ measurement (UV/Vis spectroscopy) on 21st Apr. 2016

Calibration
(SO₂/N₂ from
cylinders)

Measurement
(process gas
from pilot unit)



Beer-Lambert law

$$\lg(I_0/I_1) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c_{\text{SO}_2} \cdot d_{\text{gas}}$$

I: intensity

0: reference

1: measurement

ε : extinction coefficient

c: concentration

d: optical path length

- Measurement with custom-made gas cell at wavelength of $\lambda=286.92$ nm (max. absorptivity of SO₂)
- Extinction coefficient of $\varepsilon=190$ l/(mol·cm) [Lüpfer 1996, Grell 2006]



Sulfuric acid operation of pilot plant

Derivation of SO₃ conversion on 21st Apr. 2016

Parameter		Value	Unit
Volume flow rate of sulphuric acid	\dot{V}_{acid}	70	ml/min
Mass concentration of sulphuric acid	w_{acid}	65	w%
Pressure of process gas (assumption)	$p_{\text{ProcessGas}}$	1.01325	bar
Concentration of SO ₂ in gas cell (measured)	$c_{\text{SO}_2, \text{GasCell}}$	0.0003544	mol/l
Concentration of SO ₂ in process gas at sampling point	$c_{\text{SO}_2, \text{ProcessGas}}$	0.0009072	mol/l
Standard volume flow rate through gas cell	$\dot{V}_{\text{GasCell}}^n$	1.2	Nm ³ /h
Standard volume flow rate of leakage air	$\dot{V}_{\text{LeakageAir}}^n$	0.25	Nm ³ /h
Standard volume flow rate of process gas	$\dot{V}_{\text{ProcessGas}}^n$	4.883	Nm ³ /h
Temperature of gas cell	T_{GasCell}	300	°C
Temperature of process gas at sampling point (assumption)	$T_{\text{ProcessGas}}$	300	°C
Equilibrium conversion of SO ₃ at 750 °C	$x_{\text{SO}_3, \text{equ}}$	72.9	%
Derived SO ₃ conversion of process gas	$x_{\text{SO}_3, \text{ProcessGas}}$	21.5	%



Abbau der SOL2HY2-Anlage



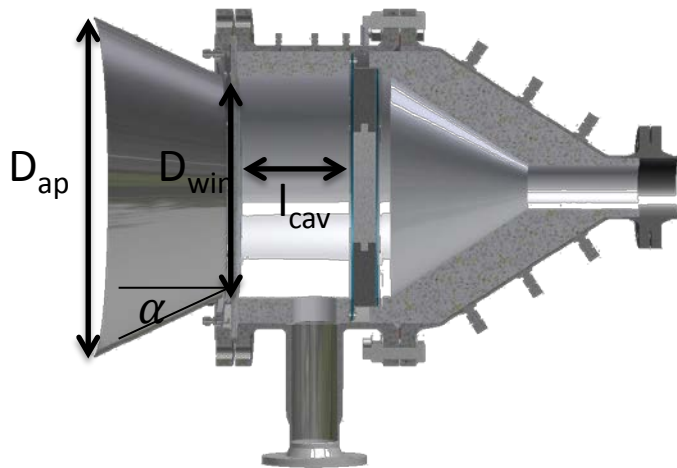
Thermodynamic Analysis Model

Solar receiver of pilot plant

CSP Input
Raytracing
Model

Thermodynamic
Design
Lumped Model

Validation

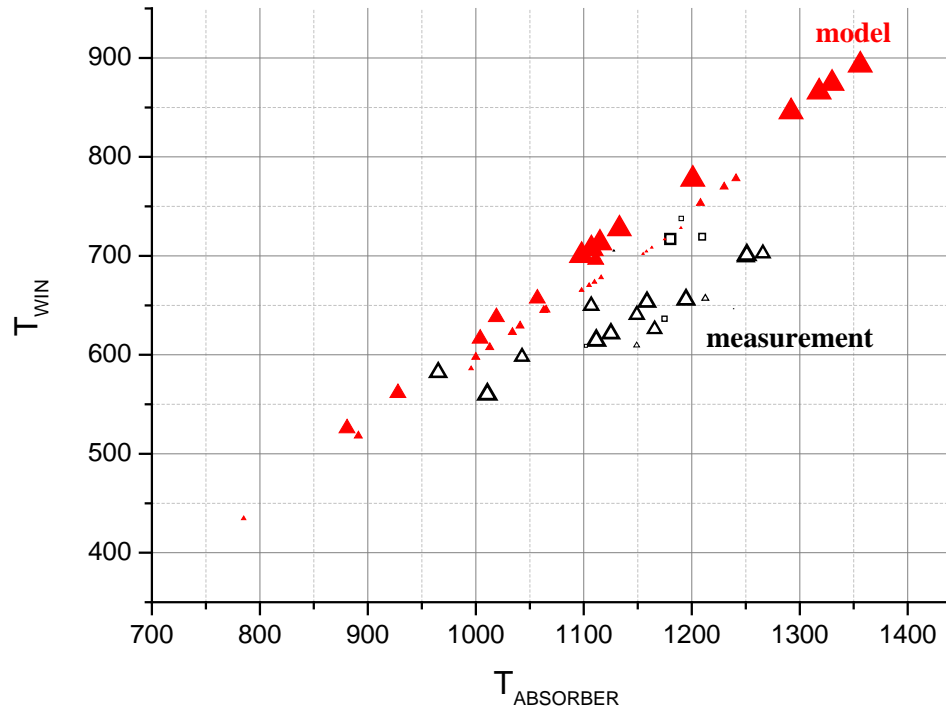


1. Global Energy Balance, Radiative Exchange
2. Window
3. Absorber



Comparison of experiment and model

Absorber front temperature and window temperature



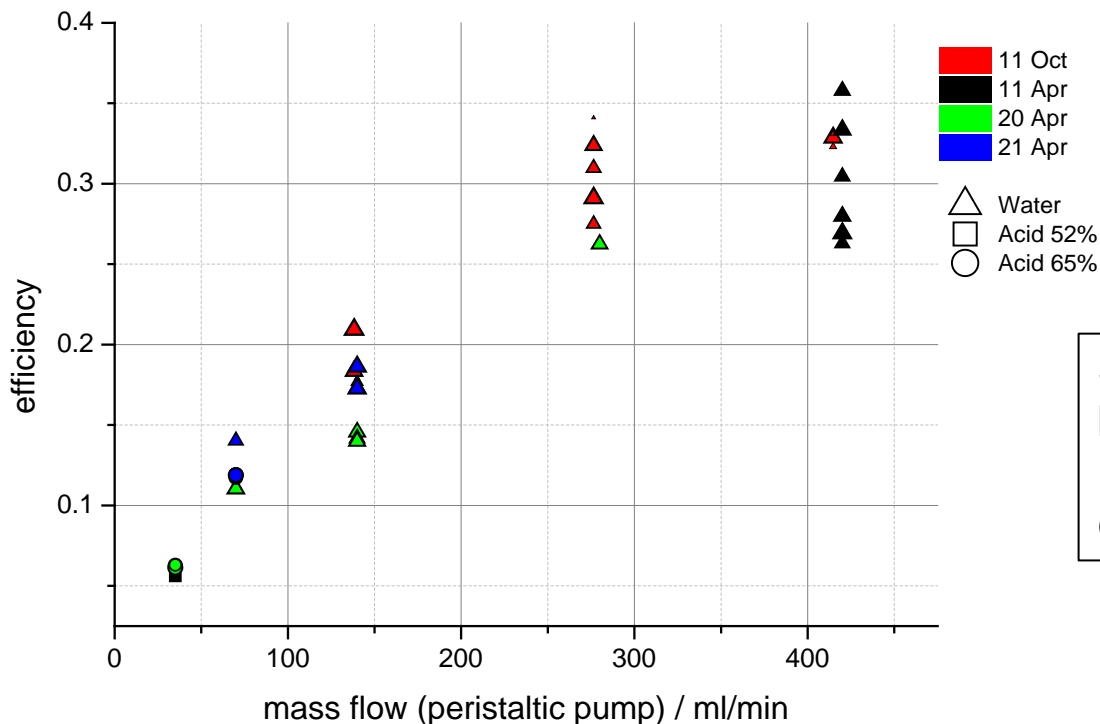
Stationarity indicated
by size of marks
(i.e. the larger the
closer to steady-state)

- Overestimation of window temperature by model
 - Safety margin was intentionally included for design phase



Simulation

Thermal efficiency of receiver



- Efficiency in the range of $\eta_{th}=26\ldots36\%$ at maximum flow rate of 420 ml/min
- Higher efficiency possible at elevated flow rate



Zusammenfassung

- Entwicklung einer Pilotanlage für die solare Schwefelsäurespaltung
- Testbetrieb am Solarturm Jülich
- Demonstration bei 30 kW Solarleistung und 70 ml/min (65 w%) Schwefelsäure
 - Messung von 21,5 % Umsatz von SO_3 (29 % des Gleichgewichts)
- Vergleich der Experimente mit einem thermodynamischen Modell des Solarreceivers
 - Gute Übereinstimmung von Absorber- und Scheibentemperatur
- Simulation des thermischen Wirkungsgrads mit Maximalwert von $\eta_{\text{th}}=36\%$
 - Werte steigen mit zunehmendem Volumenstrom
- Verbesserungspotential
 - Solarreceiver mit Kavität
 - Homogenes Katalysatorbett (z.B. mittel poröser Trägerstrukturen)
 - Druckerhöhung \Rightarrow Erhöhung von Solarflusssdichte und Volumenstrom
- Derzeit wird detaillierteres Receivermodell entwickelt
 - Integration in HyS Prozessmodell \Rightarrow Prozessanalyse und Techno-ökonomie



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit

Die Autoren danken der
europäischen Kommission für die Ko-
Finanzierung des FCH JU Projekts
SOL2HY2 (Vertrags-Nr. 325320)

